

**PRODUCTION OF MICROSPHERICAL CURED PHENOLIC RESIN PARTICLE**

Publication number: JP11080300

Publication date: 1999-03-26

Inventor: SESHIMA SEIJI; MIURA TSUTOMU; ENAMI TOSHIO;
SAKAIDA TSUTOMU

Applicant: UNITIKA LTD

Classification:

- international: C08G8/00; C08G8/04; C08G8/00; (IPC1-7): C08G8/04;
C08G8/00

- European:

Application number: JP19970248102 19970912

Priority number(s): JP19970248102 19970912

Report a data error here

Abstract of JP11080300

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain exactly spherical microspherical particles reduced in the formation of gas during molding by reacting and adding a novolac resin to a reaction system for forming a resol resin by reacting a phenol with an aldehyde in the presence of a basic catalyst and an emulsion stabilizer and reacting the mixture. **SOLUTION:** The phenol is exemplified by phenol or a phenol derivative. The aldehyde is exemplified by formalin, formaldehyde in the form of paraformaldehyde or furfural. The novolac resin is desirably a low-melting one having a melting point of 90 deg.C or below. The basic catalyst used is exemplified by ammonia water or an alkylamine. The emulsion stabilizer used is a substantially water-insoluble inorganic salt (e.g. calcium fluoride) or an organic protective colloid. Particles having a mean particle diameter of 50 μ m or above, particularly 50-100 μ m can be obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80300

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 G 8/04

C 0 8 G 8/04

8/00

8/00

D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-248102

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月12日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 瀬島 清治

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 三浦 力

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 江南 俊夫

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微小球状硬化フェノール樹脂粒子の製造法

(57) 【要約】

【目的】 平均粒子径が50 μ m以上の微小球状硬化フェノール樹脂粒子を容易に製造することができ、しかも、その樹脂粒子を成形するに際してガスの発生が少ない微小球状硬化フェノール樹脂粒子を製造することができる方法を提供することにある。

【解決手段】 水性媒体中でフェノール類及びアルデヒド類を塩基性触媒及びをエマルジョン安定剤の存在下で反応させてレゾール樹脂を生成するに際して、反応系にノボラック樹脂を加えて反応させることを特徴とする微小球状硬化フェノール樹脂粒子の製造方法。

(2)

特開平11-80300

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体中でフェノール類及びアルデヒド類を塩基性触媒及びエマルジョン安定剤の存在下で反応させてレゾール樹脂を生成するに際して、反応系にノボラック樹脂を加えて反応させることを特徴とする微小球状硬化フェノール樹脂粒子の製造方法。

【請求項2】 ノボラック樹脂の量がフェノール類に対する重量比で5～67重量%であることを特徴とする請求項1記載の微小球状硬化フェノール樹脂粒子の製造方法。

【請求項3】 アルデヒド類の量が生成するレゾール樹脂に対するモル比で1.0～2.0倍モルと、ノボラック樹脂に対する重量比で7.4～26重量%を合計した量であることを特徴とする請求項2記載の微小球状硬化フェノール樹脂粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微小球状硬化フェノール樹脂粒子の製造法に関し、詳しくは特に平均粒子径が50μm以上の微小球状硬化フェノール樹脂粒子を容易に製造することができる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】レゾール樹脂（一段法フェノール樹脂）は、一般にフェノール、クレゾール等のフェノール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類とをアンモニア水、有機アミン、水酸化ナトリウム等の塩基性触媒の存在下で重縮合して得られる樹脂である。ノボラック樹脂（二段法フェノール樹脂）が熱硬化の際に硬化剤として通常ヘキサメチレンテトラミンのような架橋剤が必要であるのに対して、レゾール樹脂は分子中にメチロール基を多く含むため、硬化剤を使用することなく単独で熱硬化することができる。このように、レゾール樹脂は反応性が極めて大きいことから、通常は固形分50～60重量%程度の水又はメタノール溶液として製造され、そのまま溶液の状態では保存されており、粒状又は粉末状の安定な固形物として溶液からとり出すことは困難であった。

【0003】このため、安定な固体状のレゾール樹脂の製造するために、種々の提案がなされている。例えば、特公昭53-42077号公報にはフェノール類とホルムアルデヒドと塩基性触媒とエチレンジアミンのごとき含窒素系化合物の存在下で反応させて得られる縮合物に、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコールのごとき親水性高分子化合物を添加して反応させ、粒状ないし粉末状のレゾール樹脂を製造する方法が開示されている。また、特開昭52-141893号公報にはフェノールとホルムアルデヒドとアンモニアのごとき塩基性触媒とをアラビアゴム、ガッチゴム、ヒドロキシアルキルグアルゴム又は部分加水分解ポリビニルアルコールのごとき保護コロイドの存在下にエマルジョン重合させて粒

状のレゾール樹脂を製造する方法が開示されている。さらに、特開昭57-177011号公報には酸性触媒の存在下でフェノール類と大過剰のホルムアルデヒド（フェノール類に対して8～10倍モル）とを反応させて微粒状で保存安定性のある固体フェノール樹脂粒子の製造法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特公昭53-42077号公報、特開昭52-141893号公報及び特開昭57-177011号公報に開示された方法によると、平均粒径が50μm未満のフェノール樹脂は安定して製造できるが、それより大きい粒子径をもつ粒子、特に平均粒径50～100μmのフェノール樹脂の粒子を得ることは困難であった。また、これらのフェノール樹脂は硬化させて成形するに際して、ヘキサメチレンテトラミン等が分解してアンモニアガス、ホルマリンガス等が発生し、そのため得られる成形体中にこれらのガスによるボイドが生じたり、未反応のヘキサメチレンテトラミンが成形体中に残留し、物性を低下させるという問題点があった。また、特開昭57-177011号公報の方法は、大過剰のホルマリンを使用するため、製造コストの面からも不利であった。本発明は、かかる実情に鑑みてなされたものであってその課題とするところは、平均粒子径が50μm以上の微小球状硬化フェノール樹脂粒子を容易に製造することができ、しかも、その樹脂粒子を成形するに際してガスの発生が少ない微小球状硬化フェノール樹脂粒子を製造することができる方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決すべく鋭意検討した結果、水性媒体中で、フェノール類及びアルデヒド類を塩基性触媒及びエマルジョン安定剤の存在下で反応させるに際し、ノボラック樹脂を加えて反応させることにより上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、水性媒体中でフェノール類及びアルデヒド類及び塩基性触媒及びエマルジョン安定剤の存在下で反応させてレゾール樹脂を生成するに際して、反応系にノボラック樹脂を加えて反応させることを特徴とする微小球状硬化フェノール樹脂粒子の製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明はレゾール樹脂を生成するに際して、反応系にノボラック樹脂を加えて反応させるものであり、ノボラック樹脂で変性されたレゾール樹脂が生成するものである。まず、本発明においては、フェノール類は通常のレゾール樹脂を製造するために使用されるフェノール類が用いられる。かかるフェノール類としてはフェノール及びフェノール誘導体が挙げられる。このフェノール誘導体としては、例えば炭素数1～9のアルキル基で置換さ

(3)

特開平11-80300

れたm-アルキルフェノール、o-アルキルフェノール、p-アルキルフェノールが挙げられ、具体的にはm-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、o-プロピルフェノール、レゾルシノール、ビスフェノールA及びこれらのベンゼン核又はアルキル基の水素原子の一部又は全部が塩素又は臭素で置換されたハロゲン化フェノール誘導体などが挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。

【0007】次に、本発明で用いられるアルデヒド類としては、例えばホルマリン又はパラホルムアルデヒドの形態のホルムアルデヒドはもとよりフルフラールなどが挙げられる。アルデヒド類の量は生成するレゾール樹脂に対するモル比で1.0~2.0、好ましくは1.4~1.6とノボラック樹脂に対して7.4~26重量%、好ましくは13~18重量%を合計したものである。この範囲外では反応が不安定となったり、平均粒子径が50μm以上の粒子が得られないことがある。

【0008】次に、本発明で使用されるノボラック樹脂はフェノール類とアルデヒド類を酸性触媒中で重合させ、次いで苛性ソーダ水溶液等で中和して減圧脱水乾燥したものである。このノボラック樹脂は融点が90℃以下の低融点のものが好ましい。あまり融点が高いノボラック樹脂を用いた場合には、本発明の目的とする微小球状粒子の粒径が大きなフェノール樹脂が生成しにくい傾向がある。

【0009】ノボラック樹脂の使用量は、フェノール類に対し5~67重量%特に25~45重量%であることが好ましい。この範囲外では平均粒子径が50μm以上の粒子が得られないことがある。

【0010】次に、本発明で使用される塩基性触媒としては、通常のレゾール樹脂の製造に用いられる塩基性触媒が使用され、例えばアンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン及びジメチルアミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンジアミン等のアルキルアミン等が挙げられる。これら塩基性触媒の生成するレゾール樹脂に対するモル比は0.02~0.2が好ましい。

【0011】次に、本発明で使用されるエマルジョン安定剤としては、実質的に水に不溶性の無機塩類又は有機性保護コロイドなどが用いられる。エマルジョン安定剤として使用される実質的に水に不溶性の無機塩類としては、25℃における水に対する溶解度が0.2g/リットル以下の無機塩類が好ましく、例えばフッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸バリウム、リン酸アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化鉄などが挙げられ、特にフッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウムが好ましい。また、その量は生成するレゾール樹脂に対して0.2~10重量%、特に0.5~3.5重量%が好ましい。尚、実質的に水に不溶性

の無機塩類は、かかる無機塩類を直接添加してもよいが、反応時にかかる無機塩類が生成されるような2種以上の水溶性無機塩類を添加するとさらに好ましい。例えば、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムのフッ素化合物に代えて水溶性の無機塩類の一方にフッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アルミニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種と他方にカルシウム、マグネシウム、ストロンチウムの塩化物、硫酸塩、硝酸塩からなる群より選ばれた少なくとも1種とを添加して、反応時にカルシウム、マグネシウム、ストロンチウムのフッ素化合物を生成させることが好ましい。

【0012】また、エマルジョン安定剤として使用される有機性保護コロイドとしては、アラビアゴム、ガツチゴム、ヒドロキシアルキルグアルゴム又は部分加水分解ポリビニルアルコールなどが好ましく、その使用量は上記フェノール類の重量を基にして通常0.1~1.0重量%である。

【0013】本発明の製造方法は、水性媒体中で行われるが、この場合の水の使用量としては、固形分濃度が30~70重量%、特に50~60重量%にすることが望ましい。本発明の製造方法の具体例を示す次のとおりである。例えば、ノボラック樹脂をフェノール類に溶解し、この溶液にアルデヒド類、塩基性触媒、エマルジョン安定剤及び水を攪拌下に投入し、引続いて攪拌下に0.5~1.5℃/minで徐々に昇温し、75~95℃、好ましくは85~95℃で60~110分間、より好ましくは80~100分間反応させる。反応終了後、反応物を40℃以下に冷却すれば、硬化フェノール樹脂の水性エマルジョンが得られる。次に、この水性エマルジョンを濾過又は遠心分離などの常法に従って固液分離後、洗浄乾燥して硬化フェノール樹脂粒子を得る。かかる本発明の製造方法によれば、平均粒子径50μm以上、特に50~100μmの微小球状硬化フェノール樹脂粒子を容易に製造することができる。

【0014】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。以下の実施例において、熱硬化性を評価するための樹脂粒子のゲル化時間はJIS K-6911(150℃熱板)に準じて測定したものである。

【0015】実施例1

500mlの三口フラスコに90重量%のフェノール水溶液80g、ノボラック樹脂(三井東圧化学株式会社製、#6000、融点70℃~76℃)18gを入れ、60~80℃で加熱攪拌し、ノボラック樹脂をフェノールに溶解させた後、30℃に冷却した。次に、37重量%ホルマリン100.4g、水50g、塩化カルシウム5.2g及びフッ化カリウム2.6gを投入し、冷却しながら30分間かけて28重量%アンモニア水を15g投入した。次に、60分間かけて90℃まで温度を上昇させ、攪拌しながら同温度で60分間反応させて、微小

(4)

特開平11-80300

球状硬化フェノール樹脂のエマルジョンを得た。次に、フラスコの内容物を30℃に低下させ、上澄み液を除去し、下層の微小球状化した樹脂粒子を水洗して風乾した。次いで、減圧下(5mmHg以下)60℃で乾燥し、平均粒子径約60 μ mの微小球状硬化フェノール樹脂粒子を得た。得られたフェノール樹脂粒子の粒子形状及びゲル化時間を表1に示す。

【0016】実施例2

90重量%のフェノール水溶液の量を70g、ノボラック樹脂の量を27g、37重量%ホルマリンの量を92.5gとした以外は実施例1と同様にして反応及び後処理を行ない、平均粒子径約82 μ mの微小硬化フェノール樹脂粒子を得た。得られたフェノール樹脂粒子の粒子形状及びゲル化時間を表1に示す。

【0017】実施例3

90重量%フェノール水溶液の量を95g、ノボラック樹脂の量を4.5g、37重量%ホルマリンの量を112.5gとした以外は実施例1と同様にして反応及び後処理を行ない平均粒子径約51 μ mの微小硬化フェノール樹脂粒子を得た。得られたフェノール樹脂粒子の粒子形状及びゲル化時間を表1に示す。

【0018】実施例4

90重量%フェノール水溶液の量を80g、ノボラック樹脂の量を18g、37重量%ホルマリンの量を131.5gとした以外は実施例1と同様にして反応及び後処理を行ない平均粒子径約73 μ mの微小硬化フェノール樹脂粒子を得た。得られたフェノール樹脂粒子の粒子形状及びゲル化時間を表1に示す。

【0019】実施例5
90重量%フェノール水溶液の量を60g、ノボラック樹脂の量を36g、37重量%ホルマリンの量を84.4gとした以外は実施例1と同様にして反応及び後処理を行ない平均粒子径約95 μ mの微小硬化フェノール樹脂粒子を得た。得られたフェノール樹脂粒子の粒子形状及びゲル化時間を表1に示す。

【0020】比較例1

ノボラック樹脂を用いないこと、90重量%フェノール水溶液の量を100g、37重量%ホルマリンの量を116.4gとした以外は実施例1と同様にして反応及び後処理を行ない平均粒子径約35 μ mの微小硬化フェノール樹脂粒子を得た。得られたフェノール樹脂粒子の粒子形状及びゲル化時間を表1に示す。

【0021】比較例2

ノボラック樹脂200gとヘキサメチレンテトラミン20gを500mlのステンレス製ボールミルに仕込、30分間混合して粉砕しヘキサメチレンテトラミン10重量%を含有した平均粒径約100 μ mの微小硬化フェノール樹脂粒子を得た。得られたフェノール樹脂粒子の粒子形状及びゲル化時間を表1に示す。

【0022】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
P/N (重量比)	8/2	1/3	95/0.5	8/2	6/4	10/0	0/10
F/Pモル比	1.5	1.5	1.5	20	1.5	1.5	—
F/N重量比 (重量%)	15	15	15	15	15	0	—
粒子形状	真球	真球	真球	真球	真球状	真球	不定形
平均粒子径 (μ m)	60	82	51	73	95	35	100
ゲル化時間 (秒)	54	50	58	52	45	60	63

【注】 F:ホルマリン (ホルムアルデヒド水溶液), P:フェノール, N:ノボラック樹脂

【0023】表1から明らかなように、本発明によると形状が真球状であって熱硬化性に優れたフェノール樹脂粒子を得ることができる。

【0024】

【発明の効果】以上述べたように本発明の製造方法によると、平均粒子径が50 μ m以上、特に50 μ m～100 μ mの真球状の微小球状硬化フェノール樹脂粒子を容易に製造することができ、しかも、その樹脂粒子を成形するに際してガスの発生が少ない微小球状硬化フェノール樹脂粒子を製造することができる。さらに、本発明の方法によって得られる微小球状硬化フェノール樹脂粒子は優れた熱硬化性を有し、ヘキサメチレンテトラミンのような硬化剤を添加することなく容易に自己硬することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 坂井田 勤
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内